

Cement dispersant, method for producing polycarboxylic acid for cement dispersant and cement composition

Publication number: CN1189473

Publication date: 1998-08-05

Inventor: KATSU HIRATA (JP); TSUTOMU YUASA (JP);
KATSUHISA SHIOTE (JP)

Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)





Classification:

- International: C04B24/26; C04B24/32; C08F290/06; C08G65/26;
C08G65/332; C08L71/02; C04B24/00; C08F290/00;
C08G65/00; C08L71/00; (IPC1-7): C04B24/26
- European: C04B24/26; C04B24/26K; C04B24/26R; C04B24/32;
C08F290/06B; C08G65/26C1L; C08G65/332D;
C08L71/02

Application number: CN19971026334 19971226

Priority number(s): JP19960348201 19961226

Also published as:

 EP0850895 (A)
 US6174980 (B)
 BR9706469 (A)
 EP0850895 (B)

Report a data error here

Abstract not available for CN1189473

Abstract of corresponding document: **EP0850895**

The present invention provides a method for producing a cement dispersant having high percentage in water reduction rate and appropriate air-entraining property. This method for producing a polycarboxylic acid for a cement dispersant is characterized in that alkylene oxide is added at a specific temperature range.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97126334.5

[43]公开日 1998 年 8 月 5 日

[11] 公开号 CN 1189473A

[22]申请日 97.12.26

[30]优先权

[32]96.12.26[33]JP[31]348201/96

[71]申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72]发明人 枚田健 汤浅务 盐手胜久

流浩一郎 岩井正吾

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

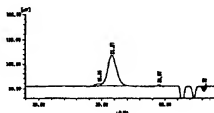
代理人 陈文青

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 水泥分散剂及生产用于水泥分散剂和水
泥组合物中的聚羧酸的方法

[57]摘要

本发明提供一种生产有高效减水百分率和合适的空气夹入性质的水泥分散剂的方法。这种用于生产用于水泥分散剂的聚羧酸的方法的特征在于氧化烯是在特定的温度范围内进行加成的。



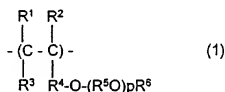
权 利 要 求 书

1. 一种水泥分散剂, 包括侧链上有聚亚烷基二醇的聚羧酸, 其中聚亚烷基二醇是通过在 80 至 150 °C 范围内加成入氧化烯来制得的。

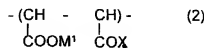
2. 一种水泥分散剂, 包括侧链上有聚亚烷基二醇的聚羧酸, 其中聚羧酸包括侧链上有聚亚烷基二醇的聚亚烷基二醇型单体单元和羧酸型单体单元, 其特征在于, 聚亚烷基二醇型单体提供了聚亚烷基二醇型单体单元, 聚亚烷基二醇型单体的分子量分布中有一个主峰, 在主峰的较高分子量一侧没有次峰, 或在主峰的较高分子量一侧有面积与主峰和次峰的总面积之比等于或小于 8 % 的次峰。

3. 一种生产用于水泥分散剂的侧链上有聚亚烷基二醇的聚羧酸, 其特征在于氧化烯在 80 至 155 °C 范围内加成入含有活泼氢的化合物中。

4. 一种生产用于水泥分散剂的聚羧酸的方法, 其中聚羧酸包括作为重复单元的用通式(1)表示的聚亚烷基二醇醚型单体(I):

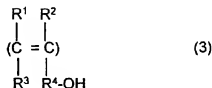


其中 R^1 至 R^3 各自代表氢或甲基, R^5O 代表有 2 至 4 个碳原子的一种氧化烯基团或两种或多种的混合物, 当其有为两种或多种的混合物时, 它们可以嵌段或无规状态加入, R^6 代表氢, 有 1 至 22 个碳原子的烷基、苯基或烷基苯基, 烷基苯基内的烷基有 1 至 22 个碳原子, R^4 代表 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, p 是 1 至 300 间的一个整数; 和用通式(2)表示的二羧酸型单元(II):



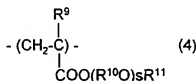
其中 M^1 和 M^2 各自代表氢、一价金属、二价金属、铵或有机胺, X 代表 $-\text{OM}^2$ 或 $-\text{Y-(R}^7\text{O)}_r\text{R}^8$, Y 代表 $-\text{O}-$ 、或 $-\text{NH}-$, R^7O 代表有 2 至 4 个碳原子的一种氧化烯基团或两种或多种氧化烯基团的混合物, 当其有为两种或多种的混合物时, 它们可以嵌段或无规状态加入, R^8 代表氢、有 1 至 22 个碳原子的烷基、苯基、氨基烷基、烷基苯基或羟基烷基、氨基烷基、烷基苯基和羟基烷基中的烷基有 1 至 22 个碳原子,

r 是 0 至 300 间的一个整数，在 $-\text{COOM}^1$ 和 COX 基团分别连接的碳原子间可形成一个酸酐基团 $(-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-)$ 来代替 $-\text{COOM}^1$ 和 COX 基团，其特征在于通过有 2 至 4 个碳原子的氧化烯在 80 至 155 $^{\circ}\text{C}$ 与用通式(3)表示的不饱和醇(B-1)

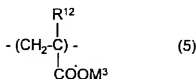


其中 R^1 至 R^3 各自代表氢或甲基， R^4 代表 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 加成反应获得的聚亚烷基二醇醚型单体是用作提供通式(1)的重复单元的聚亚烷基二醇醚型单体。

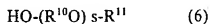
5. 一种生产用于水泥分散剂的聚羧酸的方法，其中聚羧酸包括用通式(4)表示的作为重复单元的聚亚烷基二醇酯型单体(III)



其中 R^9 代表氢或甲基， R^{10} 代表有 2 至 4 个碳原子的一种氧化烯基团或两种或多种的混合物，当其为两种或多种的混合物时，它们可以嵌段或无规状态加入， R^{11} 代表有 1 至 22 个碳原子的烷基、苯基或烷基苯基，烷基苯基内的烷基有 1 至 22 个碳原子，和 s 是 1 至 300 间的一个整数，和用通式(5)表示的单羧酸型单元(IV)，其特征在于通过有 2 至 4 个碳原子的氧化烯在 80 至 155 $^{\circ}\text{C}$ 与用通式(7)表示的醇(B-2)加成反应获得的聚亚烷基二醇(6)可用于生产提供重复单元(III)的聚亚烷基二醇酯型单体，生产是通过通式(6)表示的聚亚烷基二醇(6)和(甲基)丙烯酸间的酯化或聚亚烷基二醇(6)和(甲基)丙烯酸烷基酯间的酯交换完成的，(甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基有 1 至 22 个碳原子。



其中 R^{12} 代表氢或甲基, M^3 代表氢、一价金属、二价金属、铵或有机胺



其中 $R^{10}O$ 代表有 2 至 4 个碳原子的一种氧化烯基团或两种或多种的混合物, 当其为两种或多种的混合物时, 它们可以嵌段或无规状态加入, R^{11} 代表有 1 至 22 个碳原子的烷基、苯基或烷基苯基, 烷基苯基内的烷基有 1 至 22 个碳原子, 和 s 是 1 至 300 间的一个整数



其中 R^{11} 代表有 1 至 22 个碳原子的烷基、苯基或烷基苯基, 烷基苯基内的烷基有 1 至 22 个碳原子

6. 根据权利要求 3、4 或 5 所述的用于生产用于水泥分散剂的聚羧酸的方法, 其特征在于氧化烯的加成反应是在碱性催化剂存在下进行的。

7. 一种水泥分散剂, 包括通过权利要求 3、4、5 或 6 所述的方法生产获得的用于水泥分散剂的聚羧酸。

8. 一种水泥组合物, 至少包括水、水泥和水泥分散剂, 其特征在于水泥组合物中包括权利要求 1、2 或 7 所述的水泥分散剂作为其水泥分散剂。

说明书

水泥分散剂及生产用于水泥分散剂和 水泥组合物的聚羧酸的方法

本发明涉及一种水泥分散剂、一种生产用于水泥分散剂和水泥组合物的聚羧酸的方法。更具体的，本发明涉及一种通过在特定温度范围内的加成反应获得的、具有氧化烯的聚亚烷基二醇酯型单体或聚亚烷基二醇醚型单体所合成的水泥分散剂、有高减水百分比的水泥分散剂以及生产用于这种水泥分散剂和水泥组合物的聚羧酸的方法。

在最近的混凝土行业中，对于混凝土结构的强度和耐久度的提高是迫切需要的。单元水量的减少是一个重要的课题，每一个水泥掺和物制造商均在致力于开发高性能的 AE 减水剂。其中，聚羧酸型高性能 AE 减水剂有非常好的特性，它有其它高性能 AE 减水剂如萘型减水剂不能获得的极高效的减水性能。然而，其减水性能仍旧是不够的。

本发明的一个目的是提供一种减水性能提高的水泥分散剂和一种生产水泥分散剂和水泥组合物的方法。

本发明者发现通过一种特定生产方法获得的用于水泥分散剂的聚羧酸是一种很好的水泥分散剂，它有高效减水性能并可实现本发明。即，本发明提供一种有高减水性能的水泥分散剂、一种生产用于水泥分散剂和水泥组合物的聚羧酸的方法。

上述各目的的实现是通过

(1)一种含有聚羧酸的水泥分散剂，聚羧酸的侧链上有聚亚烷基二醇，其中聚亚烷基二醇是通过在 80 至 155 °C 的温度范围内加成人氧化烯来获得的。

本发明的实现也通过

(2)一种包括侧链上有聚亚烷基二醇的聚羧酸的水泥分散剂，其中聚羧酸包括侧链上有聚亚烷基二醇的聚亚烷基二醇型单体单元和羧酸型单体单元，其特征在于，聚亚烷基二醇型单体提供了聚亚烷基二醇型单体单元，聚亚烷基二醇型单体的分子量分布有一个主峰，在主峰的较高分子量一侧没有次峰，或者在主峰的较高分子量一侧有面积与主峰和次峰的总面积之比等于或小于 8 % 的次峰。

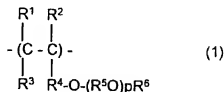
本发明的实现还通过

(3)一种生产用于水泥分散剂的聚羧酸的方法，聚羧酸的侧链上有聚亚烷基二

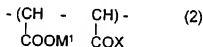
醇，其特征是在 80 至 155 °C 内将氧化烯加成人含活泼氢的化合物中。

本发明的实现还通过

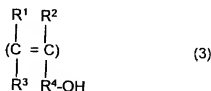
(4) 一种生产用于水泥分散剂的聚羧酸的方法，聚羧酸包括聚亚烷基二醇醚型单体(I)作为重复单元，单体用通式(I)表示：



(其中 R¹ 至 R³ 各自代表 H 或甲基，R⁵O 代表有 2 至 4 个碳原子的一种氧化烯基团或两种或多种的混合物，当其为两种或多种的混合物时，它们可以嵌段或无规状态加入，R⁶ 代表氢、有 1 至 22 个碳原子的烷基、苯基或烷基苯基(烷基苯基中的烷基有 1 至 22 个碳原子)，R⁴ 代表-CH₂-、-(CH₂)_r-或-C(CH₃)₂-，p 是 1 至 300 间的一个整数)，和用通式(2)表示的二羧酸型单元(II)：



(其中 M¹ 和 M² 各自代表氢、一价金属、二价金属、铵或有机胺，X 代表-OM² 或-Y-(R⁷O)_rR⁸，Y 代表-O-、或-NH-，R⁷O 代表有 2 至 4 个碳原子的一种氧化烯基团或两种或多种氧化烯基团的混合物，当其为两种或多种的混合物时，它们可以嵌段或无规状态加入，R⁸ 代表氢、有 1 至 22 个碳原子的烷基、苯基、氨基烷基、烷基苯基或羟基烷基(氨基烷基、烷基苯基和羟基烷基中的烷基有 1 至 22 个碳原子)，r 是 0 至 300 间的一个整数，在-COOM¹ 和 COX 基团分别连接的碳原子间可形成一个酸酐基团(-CO-O-CO-)来代替-COOM¹ 和 COX 基团)，其特征在于将通过有 2 至 4 个碳原子的氧化烯在 80 至 155 °C 与用通式(3)表示的不饱和醇(B-1)

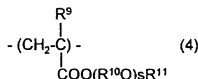


(其中 R¹ 至 R³ 各自代表氢或甲基，R⁴ 代表-CH₂-、-(CH₂)_r-或-C(CH₃)₂-)的加成

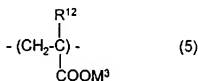
反应获得的聚亚烷基二醇醚型单体用作提供通式(1)的重复单元的聚亚烷基二醇醚型单体。

此外，本发明的实现还通过

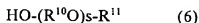
(5)一种生产用于水泥分散剂的聚羧酸的方法，其中聚羧酸包括作为重复单元的聚亚烷基二醇醚型单体(III)，单体用通式(4)表示



(其中 R^9 代表氢或甲基， R^{10}O 代表有 2 至 4 个碳原子的一种氧化烯基团或两种或多种的混合物，当其为两种或多种的混合物时，它们可以嵌段或无规状态加入， R^{11} 代表有 1 至 22 个碳原子的烷基、苯基或烷基苯基(烷基苯基中的烷基有 1 至 22 个碳原子)，和 s 是 1 至 300 间的一个整数)，和用通式(5)表示的单羧酸型单元(IV)：



(其中 R^{12} 代表氢或甲基， M^3 代表氢、一价金属、二价金属、铵或有机胺)，其特征在于通过有 2 至 4 个碳原子的氧化烯在 80 至 155 °C 范围内与用通式(7)表示的醇(B-2)加成反应获得的聚亚烷基二醇(6)可用于生产提供重复单元(III)的聚亚烷基二醇醚型单体，生产是通过通式(6)表示的聚亚烷基二醇(6)和(甲基)丙烯酸间的酯化或聚亚烷基二醇(6)和(甲基)丙烯酸烷基酯((甲基)丙烯酸烷基酯中的烷基基团有 1 至 22 个碳原子)间的酯交换完成的。



(其中 R^{10}O 代表一种或两种或多种有 2 至 4 个碳原子的氧化烯基团的混合物，当其为两种或多种时，它们可以嵌段或无规状态加入， R^{11} 代表有 1 至 22 个碳原子的烷基、苯基或烷基苯基(烷基苯基中的烷基有 1 至 22 个碳原子)，和 s 是 1 至 300 间的一个整数)



(其中 R^{11} 代表有 1 至 22 个碳原子的烷基、苯基或烷基苯基(烷基苯基中的烷基有 1 至 22 个碳原子))

此外, 本发明的实现还通过

(6)一种生产用于上述(3)、(4)或(5)所示的水泥分散剂的聚羧酸的方法, 其特征在于氧化烯的加成反应在碱性催化剂存在下进行,

此外, 本发明的实现还通过

(7)一种包括通过上述(3)、(4)、(5)或(6)方法获得的用于水泥分散剂的聚羧酸的水泥分散剂。

此外, 本发明的实现还通过

(8)一种水泥组合物, 它至少包括水、水泥和水泥分散剂, 其特征在于水泥组合物包括上述(1)、(2)或(7)所示的水泥分散剂作为其水泥分散剂。

图 1 显示了实施例 1 生产的“IPN-35”的 GPC 图。

图 2 显示了实施例 2 生产的“IPN-35”的 GPC 图。

图 3 显示了对照例 1 生产的“IPN-35”的 GPC 图。

通过将氧化烯加成入含活泼氢的化合物中可获得侧链有聚亚烷基二醇的聚羧酸, 如包括重复单元(I)和(II)的聚羧酸与包括(III)和(IV)的聚羧酸。

重复单元(I)用上述通式(1)表示。有这种重复单元的单体例子是通过将 1 至 300 摩尔氧化烯加成入不饱和醇, 如烯丙醇、2-甲基烯丙醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯-1-醇或 2-甲基-3-丁烯-2-醇制得的。它们可单独使用或两种或多种混用。

为获得高减水性能, 用重复单元(I)和(III)内含的聚亚烷基二醇链的空间排斥和亲水性来分散水泥颗粒是很重要的。因此, 较佳的是在聚亚烷基二醇链中引入许多氧化烯基团。而且, 更佳的是用其中具有的氧化烯基团的平均加成摩尔数为 1 至 300 的聚亚烷基二醇链, 但是出于可聚合性和亲水性的考虑, 平均加成摩尔数为 1 至 100 或 5 至 100 的聚亚烷基二醇链是合适的。

重复单元(II)用上述通式(2)表示。有重复单元(II)的单体例子有马来酸、马来酸酐、马来酸和有 1 至 22 个碳原子的醇的半酯、马来酸和有 1 至 22 个碳原子的胺的半酰胺、马来酸和有 1 至 22 个碳原子的氨基醇的半酰胺和半酯、马来酸和通过将 1 至 300 摩尔有 2 至 4 个碳原子的氧化烯加成入醇中制成的化合物(C)的半酯、马来酸和通过将化合物(C)的一个末端的羟基基团胺化制成的化合物的半酰胺、马来酸和有 2 至 4 个碳原子的二元醇或加成摩尔数为 2 至 100 的聚亚烷基

二醇的半酯、马来酸和有 2 至 4 个碳原子的二元醇或加成摩尔数为 2 至 100 的聚亚烷基二醇的半酰胺、以及它们的一价金属盐、二价金属盐、铵盐和有机胺盐等。它们可单独使用或两种或多种混用。

重复单元(III)用上述通式(4)表示。有重复单元(III)的单体例子是烷氧基聚亚烷基二醇和(甲基)丙烯酸酯的酯化产物,如甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯或甲氧基聚乙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯。它们可单独使用或两种或多种混用。

为获得高减水性能,用重复单元(III)内含的聚亚烷基二醇链的空间排斥和亲水性来分散水泥颗粒是很重要的。因此,较佳的是在聚亚烷基二醇链中引入许多氧化烯基团。而且,更佳的是用氧化烯基团平均加成摩尔数为 1 至 300 的聚亚烷基二醇链,但是出于可聚合性和亲水性的考虑,平均加成摩尔数为 1 至 100 或 5 至 100 的聚亚烷基二醇链是合适的。

重复单元(IV)用上述通式(5)表示。有重复单元(IV)的单体的例子有(甲基)丙烯酸及其一价金属盐、二价金属盐、铵盐和有机胺盐,它们可单独使用或两种或多种混用。

如果需要,可引入除重复单元(I)和(II)之外的重复单元(V)。提供重复单元(V)的单体的例子是不饱和二羧酸如富马酸、衣康酸或柠康酸,它们的一价金属盐、二价金属盐、铵盐和有机胺盐,以及这些酸和有 1 至 20 个碳原子的烷基醇、有 2 至 4 个碳原子的二元醇或二醇的加成摩尔数为 2 至 100 的聚亚烷基二醇的单酯和二酯;马来酸和有 1 至 20 个碳原子的烷基醇、有 2 至 4 个碳原子的二元醇或二醇的加成摩尔数为 2 至 100 的聚亚烷基二醇的二酯;(甲基)丙烯酸,及其一价金属盐、二价金属盐、铵盐和有机胺盐,这些酸和有 1 至 20 个碳原子的烷基醇、有 2 至 4 个碳原子的二元醇或二醇加成摩尔数为 2 至 100 的聚亚烷基二醇的酯;不饱和磺酸,如(甲基)丙烯酸磺乙酯、2-甲基丙磺酸(甲基)丙烯酰胺,或苯乙烯磺酸,它们的一价金属盐、二价金属盐、铵盐和有机胺盐;不饱和酰胺,如(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酰胺烷基胺;乙烯基酯,如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯;芳族乙烯基类,如苯乙烯等等。它们可单独使用或两种或多种混用。

如果需要,可引入除重复单元(III)和(IV)之外的重复单元(VI)。提供重复单元(VI)的单体例子是不饱和二羧酸如马来酸、富马酸、衣康酸或柠康酸,以及它们的一价金属盐、二价金属盐、铵盐和有机胺盐,以及这些酸和有 1 至 20 个碳原子的烷基醇、有 2 至 4 个碳原子的二元醇或二醇加成摩尔数为 2 至 100 的聚亚烷

基二醇的单酯和二酯；(甲基)丙烯酸，及其一价金属盐、二价金属盐、铵盐和有机胺盐，这些酸和有 1 至 20 个碳原子的烷基醇、有 2 至 4 个碳原子的二元醇或二元醇加成摩尔数为 2 至 100 的聚亚烷基二醇的酯；不饱和磺酸，如(甲基)丙烯酸磺乙酯、2-甲基丙磺酸(甲基)丙烯酰胺，或苯乙烯磺酸，它们的一价金属盐、二价金属盐、铵盐和有机胺盐；不饱和酰胺，如(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酰胺基胺；乙烯基酯，如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯；芳族乙烯基类，如苯乙烯等等。它们可单独使用或两种或多种混用。

提供重复单元(I)的单体可通过含有活泼氢的化合物不饱和醇(B-1)和有 2 至 4 个碳原子的氧化烯的加成反应来制得，提供重复单元(III)的单体可通过含有活泼氢的化合物醇(B-2)与有 2 至 4 个碳原子的氧化烯和(甲基)丙烯酸间的酯化作用或聚亚烷基二醇(6)和烷基(甲基)丙烯酸酯间的酯交换来制得。

这些烷基(甲基)丙烯酸酯的例子有(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯等。它们可单独使用或两种或多种混用。

不饱和醇(B-1)用通式(3)表示，不饱和醇(B-1)的例子是不饱和醇类，如烯丙基醇、甲基烯丙基醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯-1-醇或 2-甲基-3-丁烯-2-醇。它们可单独使用或两种或多种混用。

聚亚烷基二醇(6)用上述通式(6)表示，其例子有甲氧基聚乙二醇、甲氧基聚丙二醇、甲氧基聚乙二醇聚丙二醇、甲氧基聚丁二醇等。它们可单独使用或两种或多种混用。

醇(B-2)用上述通式(7)表示，其例子有甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、异丁醇、异丙醇、苯酚等，它们可单独使用或两种或多种混用。

有 2 至 4 个碳原子的氧化烯的例子是环氧乙烷、氧化丙烯或氧化丁烯等，它们可单独使用或两种或多种混用。

不饱和醇(B-1)和有 2 至 4 个碳原子的氧化烯的加成反应，以及醇(B-2)和有 2 至 4 个碳原子的氧化烯的加成反应的加成温度必须在 80 至 155 °C 内，较佳的在 90 至 150 °C 内，更佳的在 100 至 140 °C 内。即，在本发明的包括重复单元(I)的聚羧酸内，在本发明的包括重复单元(III)和(IV)的聚羧酸内，在用超过 155 °C 的高温制得的单体制成的共聚物中，单体的可共聚性是低的，且重均分子量不能任意升到所需值。因此，在用于水泥分散剂时，加入量必须过量，这导致了高的成本和低的减水性能，且防止坍塌度降低的效果也很低。与此相反，如果温度低于 80 °C，则加成速度很慢，且产率下降。因此，加成反应像水泥分散剂性能一样有最

优的温度范围的原因尚不明确，但这却是一个令人惊奇的事实。

由于聚亚烷基二醇型单体(例如，通过将氧化烯加成入不饱和醇(B-1)获得的聚亚烷基二醇醚型单体，通过聚亚烷基二醇和(甲基)丙烯酸间的酯化作用获得的聚亚烷基二醇酯型单体(其中聚亚烷基二醇是通过氧化烯与醇(B-2)间的加成反应制得的)，或是通过聚亚烷基二醇和(甲基)丙烯酸烷基酯间的酯交换制得的聚亚烷基二醇醚型单体)为本发明的聚羧酸提供了这种聚亚烷基二醇醚型单元(如聚亚烷基二醇醚型单元作为重复单元(I)和聚亚烷基二醇酯型单元作为重复单元(III))，因此，可用一种单体，单体的分子量分布有一个主峰，但在主峰的较高分子量一侧没有次峰，或在主峰的较高分子量一侧有次峰，但其面积与主峰和次峰的总面积之比等于或小于6%。主峰的较高分子量一侧的次峰似乎是由于，例如，当氧化烯加成入含有活泼氢的化合物时，发生部分聚合反应形成低聚物或其它物质而引起的。随着加成反应温度变高，主峰较高分子量一侧的次峰的面积比也增加，最后，当加成温度超过155℃时，面积比超过8%。结果，共聚反应中羧酸型单体的分子量很难再增加，从而出现了上述的不利影响，主峰较高分子量一侧的次峰形状并不局限于与主峰不相关的峰，但是它包括那些如部分覆盖主峰的峰或形成主峰的肩峰的肩型峰。

为获得用于本发明水泥分散剂的聚羧酸，上述的单体可用聚合反应引发剂来共聚。用于水泥分散剂的聚羧酸可用常规方法如溶液聚合反应或本体聚合反应来制得。

溶液聚合可以分批或连续方式进行，在这种情况下所用的溶剂是水；醇如甲醇、乙醇和异丙醇；芳香族和脂肪族烃类如苯、甲苯、二甲苯、环己烷或正己烷；酯类化合物如乙酸乙酯；酮类化合物如丙酮或丁酮等等。从用于水泥分散剂的原料单体和聚羧酸的溶解度出发，最好用至少一种选自水和有1至4个碳原子的低碳醇的溶剂。它们中更佳的是用水作为溶剂，因为这样可省去溶剂的除去步骤。在用马来酸酐进行共聚反应时，聚合反应用有机溶剂是较佳的。

在进行水性溶液聚合时，水溶性聚合反应引发剂，如铵或碱金属过硫酸盐；过氧化氢；或偶氮胂化合物如偶氮双-2-甲基-3-戊酮盐酸胂等可用作聚合反应引发剂。在这种情况下，可使用促进剂如亚硫酸氢钠或Mohr盐(硫酸亚铁铵)。

而且，在用低碳醇、芳香族或脂肪族烃类、酯类化合物或酮类化合物作为溶剂的溶液聚合反应中，可用过氧化物如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰；氢过氧化物，如氢过氧化枯烯；偶氮化合物如偶氮双异丁腈等作为聚合反应引发剂，在这种情况下，可合用一种促进剂如胺类化合物。而且，当用水-低碳醇混合溶剂时，

可以采用从上述各种聚合反应引发剂或聚合反应引发剂和促进剂的组合中适当选出的试剂。

本体聚合是在 50 至 200 °C 温度下进行，用过氧化物如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰；氢过氧化物如氢过氧化枯烯；偶氮化合物如偶氮双异丁腈等作为聚合反应引发剂。

这样获得的用于水泥分散剂的聚羧酸可用作水泥分散剂的主要成分。如果需要，共聚物可用碱性物质来中和。较佳的碱性物质例子包括无机盐如一价金属和二价金属的氢氧化物、氯化物和碳酸盐；氨；有机胺等等。当用马来酸酐进行共聚反应时，这样获得的共聚物可直接用作水泥分散剂或可进行水解然后使用。

用于水泥分散剂的聚羧酸的重复单元按重量计为(I)/(II)/(V)=1-99/99-1/0-50，较佳为(I)/(II)/(V)=50-99/50-1/0-49，更佳为(I)/(II)/(V)=60-95/40-5/0-30，最佳为(I)/(II)/(V)=70-95/30-5/0-10。而且，按重量计其范围是(III)/(IV)/(VI)=1-99/99-1/0-50，较佳为(III)/(IV)/(VI)=50-99/50-1/0-49，更佳为(III)/(IV)/(VI)=60-95/40-5/0-30，最佳为(III)/(IV)/(VI)=70-95/30-5/0-10。而且，用于水泥分散剂的聚羧酸的重均分子量为 5000 至 200000，最好为 10000 至 100000，如果那些组分比例和重均分子量超出了上述范围，则不能获得有高效减水性并有防止坍塌度降低性能的水泥分散剂。

所用的水泥是没有限制的，但是通常采用水硬水泥如普通波特兰水泥、氧化铝水泥和各种混合水泥。

水泥分散剂中的聚羧酸可单独使用或作为水泥分散剂的主要成分以混合物形式或以水性溶液形式被使用，并可与其它已知的水泥掺和物混用。这些水泥掺和物的例子是常规的水泥分散剂、空气夹入剂、水泥润湿剂、发泡材料、防水剂、阻滞剂、促凝剂、水溶性聚合材料、增厚剂、凝聚剂、干热收缩减少剂、强度加强剂、硬化促进剂、防沫剂等。

本发明的水泥组合物至少包括水，一种水泥和一种水泥分散剂，其中作为水泥分散剂的水泥组合物包括用于本发明的水泥分散剂的聚羧酸。用于水泥分散剂的聚羧酸加入量为水泥组合物重量的 0.01 至 1.0%，较佳的是 0.02 至 0.5%。该加入量可引起各种较佳效果，如减少单位含水量、提高强度或提高耐久度。如果所用的量小于 0.01%，则性能不够，相反，如果其用量超过 1.0%，则效果不会显著增加，这从经济角度来说是不利的。

生产本发明的水泥组合物的方法并无特别限制，它可以是那些生产常规的水泥组合物的相同方法，如按需混合水泥、水和其它材料，加入水泥分散剂、其水

性分散液或水性溶液并与它们混合的方法；按需混合水泥、水和其它材料，加入水泥分散剂、其水性分散液或水性溶液并与获得的混合物混合的方法；按需混合水泥其它材料，加入水泥分散剂、其水性分散液或水性溶液和水并与获得的混合物混合的方法；按需混合水泥，水泥分散剂或其水性分散液或水性溶液，和其它材料，然后加入水并与获得的混合物混合的方法。

当水泥分散剂含有聚羧酸以及聚羧酸之外的其它分散剂时，聚羧酸和其它分散剂可分别加入。

水泥组合物的例子有水泥水浆料(水泥和水的泥浆)、灰泥或混凝土。水泥水浆料的必要组分是水泥、水和一种水泥分散剂。灰泥含有与水泥水浆料相同的组分，而且还包括一种精细集料如沙作为必要组分。混凝土含有与灰泥相同的组分，且还含有粗集料如鹅卵石或碎石作为其必要组分。

用本发明的生产方法生产的用于水泥分散剂的聚羧酸用作水泥分散剂时，可使水泥组合物如混凝土或灰泥实现高效减水。

本发明将通过下面的实施例作更详细地描述，但是本发明不受实施例的限制。在下列实施例中，除非另有说明，“%”指重量百分比，“份数”指按重量计的份数。

在下述的实施例 1 至 2 和对照实施例 1 中，分子量分布将在下列条件下进行测定：

分子量分布的测定

装置 GPC HLC-8020，由 TOSOH K.K. 生产

洗脱剂 种类：四氢呋喃

流速：1.0(ml/min)

柱 种类：TOSOH K.K. 的产品

TSK 凝胶 G40000HXL+G3000HXL+G3000HXL+G2000HXL

分别为 7.8 ml I.D. X300ml

校准曲线：聚苯乙烯标准分子量

在实施例 4-6 和对照实施例 3-4 中，分子量分布是根据转变成聚乙二醇来测定的。

实施例 1

(不饱和醇型单体的氧化烯加成化合物(1)(聚亚烷基二醇醚为基的单体(1))的生产)

将 999 份 3-甲基-3-丁烯-1-醇和 5 份氢氧化钠加入一个不锈钢高压反应器中，

反应器上安装有温度计、搅拌器和氮气与氧气的导入管。反应器的内部气氛在搅拌下用氮气代出，并在氮气氛下加热至 140℃。当在安全压力下维持在 140℃时，将 5117 份环氧乙烷加入反应器中反应 5 小时，然后保温 2 小时使氧化烯加成反应完全，从而获得了一种不饱和醇(此后称为“IPN-10”)，其中平均有 10 摩尔的环氧乙烷加成人 3-甲基-3-丁烯-1-醇。然后，将反应器冷却至 50℃，在取出 3198 份 IPN-10 后，将反应器在氮气氛下再加热至 140℃。在安全压力下维持温度在 140℃，将 6302 份环氧乙烷加入反应器中反应 8 小时，然后保温 2 小时使氧化烯加成反应完全，从而获得一种不饱和醇(此后称“IPN-35”)，其中平均有 35 摩尔的环氧乙烷加成人 3-甲基-3-丁烯-1-醇。主峰的较高分子量一侧的肩型峰的面积比为 4.70%，其 GPC 图用图 2 表示。

实施例 2

(不饱和醇型单体的氧化烯加成化合物(2)(聚亚烷基二醇醚为基的单体(2))的生产)

将 999 份 3-甲基-3-丁烯-1-醇和 5 份氢氧化钠加入一个不锈钢高压反应器中，反应器上安装有温度计、搅拌器和氮气与氧气导入管。反应器的内部气氛在搅拌下用氮气代出，并在氮气氛下加热至 100℃。当在安全压力下维持在 100℃时，将 5117 份环氧乙烷加入反应器中反应 8 小时，然后保温 2.5 小时使氧化烯加成反应完全，从而获得一种不饱和醇(此后称“IPN-10”)，其中平均有 10 摩尔的环氧乙烷加成人 3-甲基-3-丁烯-1-醇。然后，将反应器冷却至 50℃，在取出 3198 份 IPN-10 后，将反应器在氮气氛下再加热至 100℃。在安全压力下维持温度在 100℃，将 6302 份环氧乙烷加入反应器中反应 10 小时，然后保温 3 小时使氧化烯加成反应完全，从而获得一种不饱和醇(此后称“IPN-35”)，其中平均有 35 摩尔的环氧乙烷加成人 3-甲基-3-丁烯-1-醇。主峰的较高分子量一侧的肩型峰的面积比为 2.89%，其 GPC 图用图 2 表示。

对照例 1

(对照的不饱和醇型单体的氧化烯加成化合物(1)(对照的聚亚烷基二醇醚为基的单体(1))的生产)

将 999 份 3-甲基-3-丁烯-1-醇和 5 份氢氧化钠加入一个不锈钢高压反应器中，反应器上安装有温度计、搅拌器和氧气导入管。反应器的内部气氛在搅拌下用氮气代出，并在氮气氛下加热至 160℃。当在安全压力下维持在 160℃时，将 5117 份环氧乙烷加入反应器中反应 4 小时，然后保温 1 小时使氧化烯加成反应完全，从而获得一种不饱和醇(此后称为“IPN-10”)，其中平均有 10 摩尔的环氧乙烷

加成人 3-甲基-3-丁烯-1-醇。然后，将反应器冷却至 50 °C，在取出 3198 份 IPN-10 后，将反应器在氮气氛下再加热至 160 °C。在安全压力下维持温度在 160 °C，将 6302 份环氧乙烷加入反应器中反应 6 小时，然后保温 1 小时使氧化烯加成反应完全，从而获得一种不饱和醇(此后称“IPN-35”)，其中平均有 35 摩尔的环氧乙烷加成人 3-甲基-3-丁烯-1-醇。主峰的较高分子量一侧的肩型峰的面积比为 11.86%，其 GPC 图用图 3 表示。

实施例 3

(聚亚烷基二醇的甲基丙烯酸酯(1)(聚亚烷基二醇酯为基的单体(1))的生产)

将 8.2 份甲醇和 0.2 份氢氧化钠加入一个不锈钢高压反应器中，反应器上安装有温度计、搅拌器和氮气及氧气导入管。反应器的内部气氛在搅拌下用氮气代出，并在氮气氛下加热至 120 °C。当在安全压力下维持在 120 °C 时，将 116.6 份环氧乙烷加入反应器中反应 1 小时，然后保温 1 小时使氧化烯加成反应完全，从而获得一种醇，其中平均有 3 摩尔的环氧乙烷加成人甲醇。然后，将反应器加热至 155 °C，在反应器中加入 855 份环氧乙烷，并在安全压力下反应 3 小时，然后保温 1 小时使氧化烯加成反应完全，从而获得甲氧基聚亚烷基二醇(此后称“PGM-25”)，其中平均有 25 摩尔的环氧乙烷加成人甲醇。

甲氧基聚亚烷基二醇的甲基丙烯酸酯(甲氧基聚亚烷基二醇甲基丙烯酸单酯)可通过 PGM-25 和甲基丙烯酸以常用方法酯化来获得。

对照例 2

(对照的聚亚烷基二醇的甲基丙烯酸酯(1)(对照的聚亚烷基二醇酯为基的单体(1))的生产)

将 8.2 份甲醇和 0.2 份氢氧化钠加入一个不锈钢高压反应器中，反应器上安装有温度计、搅拌器和氮气及氧气导入管。反应器的内部气氛在搅拌下用氮气代出，并在氮气氛下加热至 120 °C。当在安全压力下维持在 120 °C 时，将 116.6 份环氧乙烷加入反应器中反应 1 小时，然后保温 1 小时使氧化烯加成反应完全，从而获得一种醇，其中平均有 3 摩尔的环氧乙烷加成人甲醇。然后，将反应器加热至 170 °C，在反应器中加入 855 份环氧乙烷，并在安全压力下反应 3 小时，然后保温 1 小时使氧化烯加成反应完全，从而获得甲氧基聚亚烷基二醇(此后称“PGM-25”)，其中平均有 25 摩尔的环氧乙烷加成人甲醇。

甲氧基聚亚烷基二醇的甲基丙烯酸酯(甲氧基聚亚烷基二醇甲基丙烯酸单酯)可通过 PGM-25 和甲基丙烯酸以常用方法酯化来获得。

实施例 4

(用于水泥分散剂的聚羧酸(1)的生产)

将 50 份实施例 1 生产的平均有 35 摩尔环氧乙烷加成入 3-甲基-3-丁烯-1-醇的不饱和醇(此后称“IPN-35”), 6.4 份马来酸和 24.2 份水加入一个玻璃反应器中, 反应器上装有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气引入管和回流冷凝器, 在搅拌下将加入的物质加热至 60 °C。将 14.3 份 6 % 过硫酸铵水溶液逐滴加入反应器中反应 3 小时。然后, 保温 1 小时使共聚反应完全, 并逐滴加入 30 % NaOH 水溶液来中和 pH 至 7.0, 从而获得本发明的一种用于水泥分散剂的聚羧酸(1), 它包括重均分子量为 33400 的共聚物水溶液。

实施例 5

(用于水泥分散剂的聚羧酸(2)的生产)

将 50 份实施例 2 生产的平均有 35 摩尔环氧乙烷加成入 3-甲基-3-丁烯-1-醇的不饱和醇(此后称“IPN-35”), 6.4 份马来酸和 24.2 份水加入一个玻璃反应器中, 反应器上装有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气引入管和回流冷凝器, 在搅拌下将加入的物质加热至 60 °C。将 14.3 份 6 % 过硫酸铵水溶液逐滴加入反应器中反应 3 小时。然后, 保温 1 小时使共聚反应完全, 并逐滴加入 30 % NaOH 水溶液来中和 pH 至 7.0, 从而获得本发明的一种用于水泥分散剂的聚羧酸(2), 它包括本发明的重均分子量为 45500 的共聚物水溶液。

对照例 3

(用于水泥分散剂的对照的聚羧酸(1)的生产)

将 50 份由对照例 1 生产的平均有 35 摩尔环氧乙烷加成入 3-甲基-3-丁烯-1-醇的不饱和醇(此后称“IPN-35”), 6.4 份马来酸和 24.2 份水加入一个玻璃反应器中, 反应器上装有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气引入管和回流冷凝器, 在搅拌下将加入的物质加热至 60 °C。将 14.3 份 6 % 过硫酸铵水溶液逐滴加入反应器中反应 3 小时。然后, 保温 1 小时使共聚反应完全, 并逐滴加入 30 % NaOH 水溶液来中和 pH 至 7.0, 从而获得一种用于水泥分散剂的对照的聚羧酸(1), 它包括重均分子量为 15300 的共聚物水溶液。

实施例 6

(用于水泥分散剂的聚羧酸(3)的生产)

将 120 份水加入一个玻璃反应器中, 反应器上装有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气引入管和回流冷凝器。反应器的内部气氛在搅拌下用氮气代出, 并在氮气下加热至 80 °C。逐滴加入单体水溶液和 24 份 2.3% 过硫酸铵水溶液反应 4 小时, 其中单体水溶液是 50 份实施例 3 生产的甲基基聚亚烷基二醇甲基丙烯酸单

酯、10份甲基丙烯酸、0.5份巯基丙酸和90份水的混合物。在滴加完成后，再滴加入6份2.3%的过硫酸铵水溶液反应1小时。然后，保温在80℃使聚合反应完全，从而获得本发明的一种用于水泥分散剂的聚羧酸(3)，其包括重均分子量为20000的共聚物水溶液。

对照例4

(用于水泥分散剂的对照的聚羧酸(2)的生产)

将120份水加入一个玻璃反应器中，反应器上装有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气引入管和回流冷凝器。反应器的内部气氛在搅拌下用氮气代出，并在氮气氛下加热至80℃。逐滴加入单体水溶液和24份2.3%过硫酸铵水溶液反应4小时，其中单体水溶液是50份对照例2生产的甲氧基聚亚烷基二醇甲基丙烯酸单酯、10份甲基丙烯酸、0.5份巯基丙酸和90份水的混合物。在滴加完成后，再逐滴加入6份2.3%的过硫酸铵水溶液反应1小时。然后，保温在80℃使聚合反应完全，从而获得一种用于水泥分散剂的对照的聚羧酸(2)，它包括重均分子量为20000的共聚物水溶液。

实施例7至9和对照例5和6

灰泥测试

对本发明的用于水泥分散剂的聚羧酸(1)、(2)和(3)以及用于水泥的对照的聚羧酸(1)和(2)进行灰泥测试。

测试中所用的物质和灰泥的混合比例为400g普通波特兰水泥(Chichibu-Onoda Cement Corporation)，800g标准沙(Toyoura)和260g含有各种聚合物的水。

灰泥用灰泥搅拌机进行机械捏合来制备，并将灰泥填充在直径为55mm、高度为55mm的中空圆筒中，然后，垂直提起圆筒，测定灰泥在桌上两个方向上的铺展直径并取平均值作为其流动数值。结果列在表1和2中。

表 1

	用于水泥分散剂的聚羧酸	聚合反应比例(%)		重均分子量	加入量 (%重量) b)	流动数值 (mm)
		IPN-35 a)	马来酸			
实施例 7	用于水泥分散剂的聚羧酸(1)	77.8	98.9	33400	0.11	95
实施例 8	用于水泥分散剂的聚羧酸(2)	79.8	99.9	45500	0.11	97
对照施 例 5	用于水泥分散剂的对照聚羧酸(1)	56.7	72.0	15300	0.13	97

a) 3-甲基-3-丁烯-1-醇中加成人 35 摩尔 EO(环氧乙烷)

b) 水泥中固体含量的重量百分比

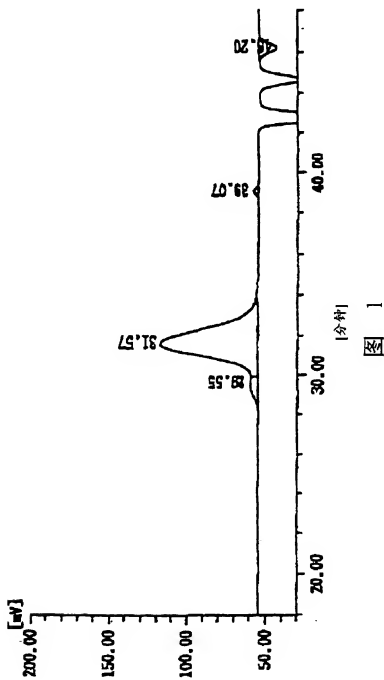
从表 1 中得出, 在用于水泥分散剂的对照的聚羧酸中马来酸和 IPN-35 的聚合反应比例分别为 72 % 和 56.7 %, 而在本发明的用于水泥分散剂的聚羧酸(1)中则高达 98.9 % 和 77.8%, 在本发明的水泥分散剂的聚羧酸(2)中为 99.9%和 79.8%, 因此, 本发明的水泥分散剂与对照的水泥分散剂相比减少了其加成型, 并可高度聚合成有适于用作水泥分散剂的分子量。结果, 很明显减水性得到提高。

表 2

	用于水泥分散剂的聚羧酸	重均 分子量	加入量 (%重量)	流动数值 (mm)
实施例 9	用于水泥分散剂的聚羧酸(3)	20000	0.13	109
对照例 6	用于水泥分散剂的对照的聚羧酸(2)	20000	0.13	103

从表 2 可以理解在相同加入量(0.13%)下, 水泥分散剂(3)与对照的水泥分散剂(2)相比有更高的灰泥流动数值和更好的分散度。因此, 本发明的水泥分散剂与对照的水泥分散剂相比, 减少了加入量且提高了减水性能。

说明书附图



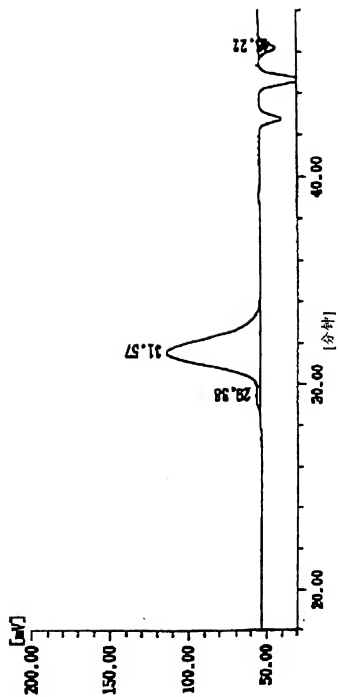


图 2

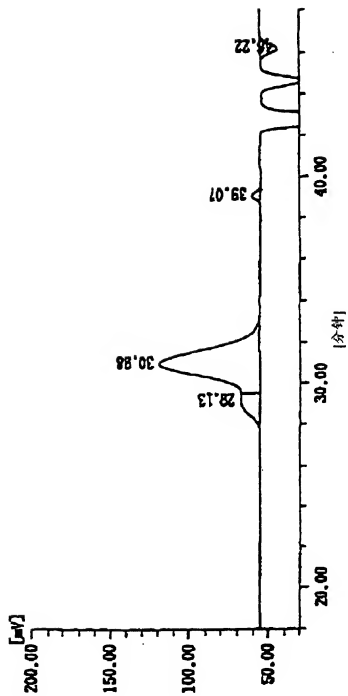


图 3